

part of  
10/009,216

Foreign Priority document for  
10/009,216

PCT/JP01/01135

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

16.02.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月28日

REC'D 02 MAR 2001

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-089934

WIPO PCT

出 願 人  
Applicant(s):

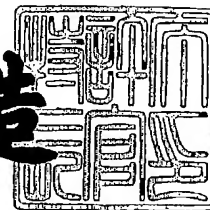
日本碍子株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3003329

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03167

【提出日】 平成12年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】

H01M 10/36

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 27

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社  
内

【氏名】 楊 立

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社  
内

【氏名】 高橋 道夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】要約書 1

【包括委任状番号】9001231

【ブルーフの要否】要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、

有機系、及び／又は、無機系Cu腐食抑制剤、あるいは有機系、及び／又は、無機系Cuトラップ剤であるインヒビターを添加することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記有機系インヒビターの極性基の中心元素が、周期律表の第5族b、及び第6族bのN、P、O、S、As、及びSeの少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記有機系インヒビターが、1，2，3-ベンゾトリアゾール、又はその誘導体や類似物の少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記誘導体又は類似物が、4または5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、トルトラリアゾール、ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-ベンズオキサゾール、2-メチルベンゾチアゾール、インドール、及び2-メルカプトチアゾリンのいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記有機系インヒビターが、2-メルカプトベンゾチアゾール、又は2・5-ジメチルカプトチアジゾールをのうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記有機系インヒビターが、ジチオカルバミン酸、又はその誘導体のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記誘導体が、ジエチルジチオカルバメート、ジメチルジチオカ

ルバメート、N-メチルジチオカルバメート、エチレンービスジチオカルバメート、及びジチオカルバメートのいずれかであることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記有機系インヒビターが、硫黄化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記硫黄化合物が、チオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジド、チオフエノール、P-チオクレゾール、チオベンゾイン酸、及びW-メチルカプトカルボン酸のそれぞれの誘導体のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記有機系インヒビターが、ジドデシルトリチオカルバメート、ジドデシルデカン-1, 10-ジチオレート、ドデシル-11-セレノシアネートウンデカンチオレート、オクタデシルチオシアネート、オクタデシルセレノシアネート、及びトリ(ドデシルチオ)フォスフィンの少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 前記有機系インヒビターが、6置換-1, 3, 5-トリアジン-2, 4ジチオールであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 前記置換基が、OH, SH, OR', NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, 及びNH R' (R, R' : 炭化水素基)のいずれかであることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 前記有機系インヒビターが、アミン系有機化合物、アミド系有機化合物、テトラゾール誘導体、3-アミノ系有機化合物、及び1, 2, 4-トリアゾール系有機化合物のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記有機系インヒビターが、イミダゾール系有機化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 前記イミダゾール系有機化合物が、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-メチルイミダゾール、及び1-(p-トリル)-4-メチルイミダゾールのうち少な

くとも一種を含むことを特徴とする請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】 前記有機系インヒビターの非水電解液中の含有量が、0.01～10.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】 前記有機系インヒビターの非水電解液中の含有量が、0.10～0.50 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】 前記無機系インヒビターが、磷酸塩、クロム酸塩、鉄単体又は鉄化合物、亜硝酸塩、及び珪酸塩のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 19】 前記磷酸塩が、ポリ磷酸塩、ガラス状磷酸塩、ヘキサメタ磷酸塩、オルト磷酸塩、及びメタ磷酸塩のいずれかであることを特徴とする請求項 18 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 20】 前記クロム酸塩が、シクロヘキシルアンモニウムクロメート、又はアンモニウムクロメートであることを特徴とする請求項 18 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 21】 前記鉄化合物が、3 酸化 2 鉄、又は硫化鉄であることを特徴とする請求項 18 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 22】 前記無機系インヒビターの非水電解液中の含有量が、0.01～10.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 23】 前記無機系インヒビターの非水電解液中の含有量が、0.10～0.50 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 24】 電池容量が 2 Ah 以上であることを特徴とする請求項 1～23 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 25】 車載用電池であることを特徴とする請求項 1～24 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 26】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 27】 エンジン起動用に用いられることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自己放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、一般的に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極活物質としてハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料がそれぞれ用いられる。また、このような材料を用いたリチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高く、このため非水電解液として、従来の二次電池のような水系電解液を用いることができない。そこで、リチウム二次電池の非水電解液としては、有機溶媒にリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) 電解質たるリチウム化合物を溶解した非水電解液が用いられる。

【0003】 そして、正極板としては、正極活物質と導電性を向上させるためのカーボン粉末とを混合したものをアルミニウム箔に塗布したものが用いられる。正極活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) やマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等が用いられる。一方、負極板としては、負極活物質としてソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や天然黒鉛等の炭素質粉末を銅箔に塗布したものが好適に用いられる。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 その正極板及び負極板の金属箔は、リチウム二次電池の内部電極体において発生された電流を取り出し電極端子に伝導する役割を持ち、一般的に、集電体と呼ばれる。その正極及び負極の金属箔で作製された集電体は、リチウム二次電池の反応電位が高いこともあり、集電体が電気化学反応によって腐食し、電池性能が低下することを防ぐため、高純度の材料を用いることが好ましいとされている。

【0005】 また、電池に用いる電解液は、極力水分を除いた非水有機溶媒を用い、他の化学物質、部材等も水分を含まないものを用いられているが、完全に水分を除くことはできず、微量ではあるが、リチウム二次電池中には水分が存在している状態にある。水分を除く理由は、単に不純物であるからでもあるが、水分が電池中に存在していると、電流を伝達する役割をもつ電解質が分解し、電解

液の劣化が進み、さまざまな電池反応の阻害を引き起こすからである。

【0006】 例えば、電解質として、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を用いた場合に電池内に水分が存在していると、電流の伝達物質が減少することで内部抵抗は上昇し、また、ガスや酸化物質 (フッ化水素酸) が発生することになり、ガスは電池の内圧を上げ、フッ化水素酸 ( $\text{HF}$ ) は、電池内部を腐食していくことになる。

【0007】 この  $\text{HF}$  は、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、電解液中に  $\text{Cu}$ 、 $\text{Mn}$  等の金属を溶出させることになる。また、高温になる程、電解質である六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) が分解して  $\text{HF}$  が生成し易くなる。つまり、電解液中の  $\text{HF}$  の濃度はさらに増加することになる。

【0008】 すなわち、酸性物質である  $\text{HF}$  で電池内部を腐食される危険性はさらに高くなり、实际的に、長期的に使用し性能劣化を起こしたリチウム二次電池を調べてみると、集電体である金属箔は腐食され、電解液中に溶出した金属が負極活物質表面に析出していた。この負極活物質表面は、赤っぽい銅色をしており、その組成物を調べると、 $\text{Li}^+$  が負極カーボンに挿入する際にカーボン表面に生成する  $\text{SEI}$  (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる組成物 (以下、この組成物を「リチウム  $\text{SEI}$  層」と呼ぶ。) 以外に、負極集電体の金属箔である銅 ( $\text{Cu}$ ) を含有する化合物 (以下、この組成物を「銅  $\text{SEI}$  層」と呼ぶ。) が含まれていた。これは、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuCO}_3$  等であろうと思われる。

【0009】 このようにして、負極表面上に、通常反応により生成された  $\text{SEI}$  層 (リチウム  $\text{SEI}$  層) に銅  $\text{SEI}$  層が加わると、 $\text{SEI}$  層はさらに厚くなり、及び異なる化学物質が  $\text{SEI}$  組成物に混入し複雑になることから、電子伝導体である  $\text{Li}^+$  の負極カーボンへの挿入・離脱が阻害される。

【0010】 このように、負極集電体である銅箔が腐食することは、電池内でさまざまな反応を引き起こし、性能劣化の大きな原因となる。そして、充放電を繰り返すサイクル運転においてこのことが顕著に現れ、二次電池の致命的欠陥となる。



#### 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、負極集電体である銅箔の腐食を抑制することで、電池反応の阻害を抑制して、自己放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0012】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、有機系、及び／又は、無機系Cu腐食抑制剤、あるいは有機系、及び／又は、無機系Cuトラップ剤であるインヒビターを添加することを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0013】 前記有機系インヒビターとしては、当該有機化合物の極性基の中心元素が、周期律表の第5族b、及び第6族bのN、P、O、S、As、及びSeの少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0014】 また、前記インヒビターとしては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、又はその誘導体や類似物の少なくとも一種を含むことが好ましい。当該誘導体又は類似物としては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、4または5-ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールチオール、2-ベンズオキサゾールチオール、2-メチルベンゾチアゾール、インドール、及び2-メルカプトチアゾリンのいずれかであることが好ましい。

【0015】 また、前記有機系インヒビターとしては、2-メルカプトベンゾチアゾール、又は2・5-ジメチルカプトチアジゾールのうち少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0016】 また、前記有機系インヒビターとしては、ジチオカルバミン酸、又はその誘導体の少なくとも一種を含むことが好ましい。当該誘導体としては、ジエチルジチオカルバメート、ジメチルジチオカルバメート、N-メチルジチオカルバメート、エチレンービスジチオカルバメート、及びジチオカルバメートのいずれかであることが好ましい。

【0017】 また、前記有機系インヒビターとしては、硫黄化合物であることが好ましい。当該硫黄化合物としては、チオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジド、チオフェノール、P-チオクレゾール、チオベンゾイン酸、及びW-メチルカプトカルボン酸のそれぞれの誘導体のうち少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0018】 また、前記有機系インヒビターとしては、ジドデシルトリチオカルバメート、ジドデシルデカン-1，10-ジチオレート、ドデシル-11-セレノシアネートウンデカンチオレート、オクタデシルチオシアネート、オクタデシルセレノシアネート、及びトリ(ドデシルチオ)フォスフィンの少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0019】 また、前記有機系インヒビターとしては、6置換-1，3，5-トリアジン-2，4ジチオールであることが好ましい。当該置換基としては、OH，SH，OR'，NH<sub>2</sub>，NR<sub>2</sub>，及びNHR'（R，R'：炭化水素基）のいずれかであることが好ましい。

【0020】 また、前記有機系インヒビターとしては、アミン系有機化合物、アミド系有機化合物、テトラゾール誘導体、3-アミノ系有機化合物、及び1，2，4-トリアゾール系有機化合物のうち少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0021】 また、前記有機系インヒビターとしては、イミダゾール系有機化合物であることが好ましい。当該イミダゾール系有機化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-メチルイミダゾール、及び1-(p-トリル)-4-メチルイミダゾールの少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0022】 前記有機系インヒビターの非水電解液中の含有量としては、0.01～10.0質量%の範囲にあることが好ましく、さらに、0.10～0.50質量%の範囲にあることが好ましい。

【0023】 前記無機系インヒビターとしては、リン酸塩、クロム酸塩、鉄単体又は鉄化合物、亜硝酸塩、及び珪酸塩のいずれかであることが好ましい。

【0024】 前記リン酸塩としては、ポリリン酸塩、ガラス状リン酸塩、ヘキサメタ

・ 磷酸塩、オルト磷酸塩、及びメタ磷酸塩のいずれかであることが好ましく、前記クロム酸塩としては、シクロヘキシルアンモニウムクロメート、又はアンモニウムクロメートであることが好ましく、前記鉄化合物としては、3酸化2鉄、又は硫化鉄であることが好ましい。

【0025】 前記無機系インヒビターの非水電解液中の含有量としては、0.01～0.10質量%の範囲にあることが好ましく、さらに、0.10～0.50質量%の範囲にあることが好ましい。

【0026】 本発明のリチウム二次電池は、電池容量が2Ah以上の大型電池に好適に採用される。また、車載用電池として好適に採用され、高出力を必要とするエンジン起動用電源、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0027】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )を生ずるリチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたものであって、負極集電体である銅箔の腐食を抑制、あるいは溶出した銅をトラップすることで、負極活物質表面上のSEIに銅が進入することを抑制したり、あるいは負極活物質表面上に銅SEI層が生成することを抑制して、電池反応の阻害を低減させることにより、自己放電特性及びサイクル特性の向上を図ったものである。以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が以下の実施形態に限定されないことはいうまでもない。

【0028】 本発明のリチウム二次電池は、正極板2、負極板3、セパレータ4及び非水電解液の少なくともいずれかに、有機系、及び／又は、無機系Cu腐食抑制剤、あるいは有機系、及び／又は、無機系Cuトラップ剤を添加するようにする。

ここで、Cu腐食抑制剤、及びCuトラップ剤とは、リチウム二次電池内に含ませることにより負極集電体の腐食を抑制し、また、電解液中に溶出したCuを捕獲・固定することができる、有機系化合物及び無機系化合物を含む概念であるが、ここでは、その中でも、Cu腐食防止効果、及びCuトラップ効果が高く、有機溶媒中においても化学的に安定し、電池反応を阻害しない化合物群をいう。

このような化合物であれば、リチウム二次電池において、容易に電池内に含めることができ、Cuを用いた負極集電体の腐食防止、及び溶出したCuをトラップする効果を発揮し、電池性能の向上に寄与することが可能となる。

【0029】 逆に、本発明に含めることのできない化合物としては、Cu腐食防止効果、又はCuトラップ効果を全く有さない化合物をいい、少しでもこれらの効果があれば本発明に含まれるものとする。

【0030】 本発明において、「当該化合物が含まれる」とは、当該化合物の添加された非水電解液が、電極板2・3やセパレータ4に含浸されることにより、当該化合物が電極板2・3やセパレータ4に含まれることとなる場合や、電極板2・3やセパレータ4に予め塗布された当該化合物が、非水電解液を充填した際に非水電解液中に移動して非水電解液にも含まれることとなる場合を含むものである。

【0031】 本発明のリチウム二次電池においては、この化合物を含める方法として、(1)正極板、及び／又は、負極板を構成する電極活物質粒子の表面に分散、または被覆されている、(2)セパレータ表面に分散されている、(3)微細粉末化して非水電解液中に懸濁分散されている、の少なくともいずれかの方法を用いることができる。従って、これらの手段を複数併用することも、また、可能である。

【0032】 具体的には、電極板2・3に当該化合物を含ませる方法としては、電極板2・3を、可溶性溶剤に溶かした当該化合物剤に浸漬する方法（ディッピング）や、スプレーや刷毛塗り等の方法を用いて電極板2・3に当該化合物を塗布する方法を挙げることができ、いずれの場合であっても、当該化合物を含ませて後に乾燥し、その後の電極体の作製に供する。セパレータ4表面に分散、あるいは固着させるにも、同様の方法を用いることができ、また、電解液については、当該化合物を重力沈降しない程度にまで微細粉末化して均一に当該化合物を含ませることも可能である。

【0033】 本発明において、電池性能を引き出す当該化合物の添加方法としては、上記のいずれか適切な方法を用いて、負極集電体を当該化合物でコーティングすると共に、電解液中に予め当該化合物を添加したものをを用いる方法である

。この様に含めると、負極集電体に電極活物質のスラリーを塗布する際には、その電極活物質中に含まれていた水分から発生することになったHFによる腐食を防止することができ、また、当該負極板を電池内に挿入した後においては、電解液中において発生したHFによる腐食を防止することができる。そして、負極集電体から溶出してしまったCuに対しても、電解液中に当該化合物を含ませていることにより、当該液中においてCuを捕獲・固定することができる。しかも、有機系化合物による当該化合物においては、HFを固定する作用もある化合物もあることから、その場合には、発生したHFがCuを腐食する前に当該添加剤がHFを固定し得ることから、相乗的に負極集電体の腐食を抑制することができる。

【0034】 また、別の添加方法として、負極集電体を当該化合物でコーティングせず、当該化合物を非水電解液にのみ添加する方法も好適に採用することができる。後述する実施例の結果から分かるように、この方法でも、十分に電池のサイクル特性の向上を実現することができる。この場合には、電池の組立作業工程も当該化合物の添加混合工程が増えるのみであって作業も容易であるといった利点がある。

【0035】 さて、本発明のリチウム二次電池に用いられるCu腐食抑制剤、及びCuトラップ剤であるインヒビターについて説明する。本発明に用いることができる有機系インヒビターとしては、具体的には、当該有機系インヒビターの極性基の中心元素が、周期律表の第5族b、及び第6族bのN, P, O, S, As, 及びSeの少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0036】 また、前記有機系インヒビターとしては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、又はその誘導体や類似物の少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0037】 また、前記有機系インヒビターとしては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、4または5-ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールチオール、2-ベンズオキサゾールチオール、2-メチルベンゾチアゾール、インドール、及び2-メルカプトチアゾリンの少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0038】 また、前記有機系インヒビターとしては、2-メルカプトベンゾ

チアゾール、又は2・5-ジメチルカプトチアジゾールのうち少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0039】 また、前記有機系インヒビターとしては、ジチオカルバミン酸、又はその誘導体を含むものが好まれる。当該誘導体としては、ジエチルジチオカルバメート、ジメチルジチオカルバメート、N-メチルジチオカルバメート、エチレンビスジチオカルバメート、及びジチオカルバメートの少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0040】 また、前記有機系インヒビターとしては、硫黄化合物であるものが好まれる。当該硫黄化合物としては、チオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジド、チオフエノール、P-チオクレゾール、チオベンゾイン酸、及びW-メチルカプトカルボン酸のそれぞれの誘導体のうち少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0041】 また、前記有機系インヒビターとしては、ジドデシルトリチオカルバメート、ジドデシルデカン-1，10-ジチオレート、ドデシル-11-セレノシアネートウンデカンチオレート、オクタデシルチオシアネート、オクタデシルセレノシアネート、及びトリ(ドデシルチオ)フォスフィンの少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0042】 また、前記有機系インヒビターとしては、6置換-1，3，5-トリアジン-2，4ジチオールであるものが好まれる。当該置換基としては、OH，SH，OR'，NH<sub>2</sub>，NR<sub>2</sub>，及びNHR'（R，R'：炭化水素基）のいずれかであるものが好まれる。

【0043】 また、前記有機系インヒビターとしては、アミン系有機化合物、アミド系有機化合物、テトラゾール誘導体、3-アミノ系有機化合物、及び1，2，4-トリアゾール系有機化合物のうち少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0044】 また、前記有機系インヒビターとしては、イミダゾール系有機化合物であるものが好まれる。当該イミダゾール系有機化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-メチルイミダゾール、及び1-(p-トリル)-4-メチルイミダ

ゾールのうち少なくとも一種を含むものが好まれる。

【0045】 これらの当該有機系インヒビターは、電解液に安定で、かつ高い $Li^+$ 導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。これら有機系インヒビターの非水電解液中の含有量は、0.01～10.0質量%の範囲にあることが好ましく、さらに、0.10～0.50質量%の範囲にあることが好ましい。後述する実施例より明らかなように、有機系インヒビターの非水電解液中の含有量が0.01質量%であると、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果が小さく、電池にした場合に作用効果が小さくなる。一方、有機系インヒビターの非水電解液中の含有量が10.0質量%より多いと、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果は大きくなるが、電池反応全体としては、逆に、その特性が悪くなる。この電池の特性が悪くなる理由については明らかなでないが、インヒビターの含有量を多くし過ぎると、電解液が希釈されるためにイオン伝導率が小さくなることに起因すると推測される。

【0046】 ここで、本発明において、当該有機系インヒビターがCuを腐食抑制する機構、あるいはトラップする機構を説明する。

当該有機系インヒビターのCuに及ぼす機構として、一般的に、吸着型、酸化被膜型、沈殿被膜型、アノード型、カソード型、両極型に分類されているが、実際上は、当該有機系インヒビターの分子構造の中にある、N、S、OHなどの極性基が、その極性基表面にCuを吸着する反応によるものと考えられる。負極集電体（Cu箔）の腐食の抑制において、添加した有機系インヒビターがN原子やS原子を含む場合、これら極性をもつ原子がCu箔表面の各Cu原子と化学結合すると考えられるが、その結合が、アノード点、あるいはカソード点であるのか、現在のところ不明である。実際上は、Cu箔表面全部を対象として吸着が起これ、アノード反応及びカソード反応は抑制されているのではないかと推測している。

【0047】 次に、本発明に用いることができる無機系インヒビターとしては、具体的には、磷酸塩、クロム酸塩、鉄単体又は鉄化合物、亜硝酸塩、及び珪酸塩のいずれかであるものが好まれる。

【0048】 前記磷酸塩としては、ポリ磷酸塩、ガラス状磷酸塩、ヘキサメタ

磷酸塩、オルト磷酸塩、及びメタ磷酸塩のいずれかであるものが好まれ、前記クロム酸塩としては、シクロヘキシルアンモニウムクロメート、又はアンモニウムクロメートであるものが好まれ、前記鉄化合物としては、3酸化2鉄、又は硫化鉄であるものが好まれる。

【0049】 これらの当該無機系インヒビターは、電解液に安定で、かつ高い $Li^+$ 導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。これら無機系インヒビターの非水電解液中の含有量としては、0.01~0.10質量%の範囲にあることが好ましく、さらに、0.10~0.50質量%の範囲にあることが好ましい。無機系インヒビターの非水電解液中の含有量が0.01質量%であると、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果が小さく、電池にした場合に作用効果が小さくなる。一方、無機系インヒビターの非水電解液中の含有量が10.0質量%より多いと、Cu腐食抑制剤、又はCuトラップ剤としての効果は大きくなるが、電池反応全体としては、逆に、その特性が悪くなる。有機系インヒビターの場合と同じように、この電池の特性が悪くなる理由については明らかでないが、インヒビターの含有量を多くし過ぎると、電解液が希釈されるためにイオン伝導率が小さくなることに起因すると推測される。

【0050】 ここで、本発明において、当該無機系インヒビターがCuを腐食抑制する機構、あるいはトラップする機構を説明する。

有機系インヒビターと同じく、無機系インヒビターのCuに及ぼす機構として、一般的に、吸着型、酸化被膜型、沈殿被膜型、アノード型、カソード型、両極型に分類されているが、実際上は、その無機系インヒビターの腐食機構はほとんどが被膜型、アノード型、或いはカソード型に属すると考えられている。

【0051】 このように、本発明では、負極集電体である銅箔に当該化合物を塗布することにより、負極集電体の腐食を抑制し、また、電解液中にも当該化合物を存在させることにより、負極集電体が腐食され、溶出することになったCuを当該化合物により捕獲することができる。更に、当該化合物が有機系化合物でヘテロ原子を有するものは、ヘテロ原子の効果により電解液中のHFを捕獲することもできる。これらのことにより、電池腐食の抑制、非水電解液の劣化を抑制できることはもちろんであるが、Cuの電解液中への溶出を抑制することから、



相乗的に電気反応の阻害を大きく低減することが可能となる。

【0052】 本発明において、当該化合物には、アセチレンブラック等の電子伝導性粒子が分散されていてもよい。このことにより、電導度を上げ、内部抵抗の上昇を防ぐことができる。

【0053】 本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) を生ずるリチウム化合物を電解質として用いた非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0054】 リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の一つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0055】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の1つの構造は捲回型である。図1の斜視図に示されるように、捲回型電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3（以下、「電極板2・3」と記す。）に取り付けられている電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0056】 電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図2に示すように、積層型電極体7は、所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟み交互に積層したもので、1枚の電極板8・9に少なくとも1本の電極リード11・12を取り付ける。電極板8・9の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0057】 次に、捲回型電極体1を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸

リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) やコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0058】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0059】 負極板3は、正極板2と同様にして作成することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0060】 セバレータ4としては、マイクロポアを有する  $\text{Li}^+$  透過性のポリエチレンフィルム (PEフィルム) を、多孔性の  $\text{Li}^+$  透過性のポリプロピレンフィルム (PPフィルム) で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約  $130^\circ\text{C}$  で軟化してマイクロポアが潰れ、 $\text{Li}^+$  の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0061】 この電極板2・3とセバレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図1に示されるように、電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けたら、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

【0062】 電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0063】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、γ-ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0064】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）やホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。

【0065】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～3、比較例1）

実施例1～3及び比較例1にかかる電池は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤たるアセチレンブラックとバインダたるポリフッ化ビニリデンを重量比で、50：2：3の比で混合したものを正極材料とし、その正極材料0.02gを $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmφの円板状にプレス成形して作製した正極板と、カーボンを負極板として用いてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等体積比混合溶媒に、表1に示すように当該化合物を各質量%ほど添加し、電解質として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol}/\text{l}$ の濃度となるように溶解した溶液を用いた。

【0066】

【表 1】

	添加物	添加量 (電解液に対する質量%)
実施例 1	1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.1
実施例 2	2,5-シチルカプトチアゾール	0.1
実施例 3	1-(p-トリル)-4-チルミダゾール	0.1
比較例 1	(無し)	—

【0067】 次に、コインセル型電池におけるサイクル試験について説明する。本発明においては、作製したコインセルを、正極活物質の容量に応じて、1 C 相当の電流で電圧 4.1 V になるまで定電流一定電圧充電後、同じく 1 C 相当の電流で定電流放電し、電圧が 2.5 V になるまで放電させるパターンに設定し、この充放電サイクルを 1 サイクルとして、これを繰り返すことにより試験を行った。なお、図 3 に示すサイクル特性 (%) は、下記の数 1 を用いて計算したものである。

【0068】

【数 1】

サイクル特性 (%) = 各サイクルにおける放電容量 / 初回放電容量

【0069】

(サイクル特性の評価)

図 3 から分かるように、本発明に係る実施例 1～3 の電池は、100 回のサイクル試験において、95% の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例 1 よりも極めて良好なサイクル特性を発揮した。これは、当該化合物が、負極集電体が腐食され電解液中に溶出した Cu を捕獲し、銅 SEI 層の生成を抑制し電池反応の阻害を低減した結果、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

【0070】 さて、実施例 1～3 及び比較例 1 においては、サイクル試験を行ったコインセル電池を、グローブボックス中で分解し、正極板及び負極板を取り出して、EC と DEC の混合溶媒で洗浄した。そして、これらの電極板について走査型電子顕微鏡 (SEM / 日本電子製 JEM-5410) を用いて加速電圧 20 kV で二次電子像の観察を行い、併せて、EDS による元素分析を行った。

### 【0071】

(サイクル試験後の電極板の観察評価)

実施例1～3及び比較例1において、正極では、その表面形態に差は見られなかったが、写真である図4に示すように、負極においては大きな違いが観察された。当該化合物を添加した実施例1では、図4(a)に示すように、負極カーボン表面に電解液の分解等による被膜(リチウムSEI層)が観察されたが、その他は未使用のカーボンとの違いは見られなかった。一方、比較例1においては、図4(b)に示すように、負極カーボン表面において、リチウムSEI層の他に粒状物が観察された。これら負極をEDS元素分析したところ、比較例1の負極では、カーボン表面及び粒状物を含むその周辺からCuが検出されたが、実施例1～3の負極においては、Cuは検出されなかった。

【0072】 これは、本発明における当該添加剤を電解液に添加することで、当該添加剤が、負極集電体より溶出したCuを捕獲し、負極カーボン表面へのCuの析出を防止した結果であり、このことにより、負極における電池反応の阻害が抑制されてサイクル特性が向上したものと考えられる。

### 【0073】

(実施例4、比較例2)

実施例4及び比較例2にかかる電池は、上記実施例1と同様にしてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。この場合には、非水電解液として、ECとDECの等体積比混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分( $H_2O$ )を500ppm程添加し、当該化合物である1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを0.3質量%ほど添加したものに、電解質として $LiPF_6$ を1mol/lの濃度となるように溶解させた溶液を用いた。他の作製方法は上記の実施例1と同様である。また、サイクル試験の方法も実施例1と同様に行った。

### 【0074】

(評価)

図5から分かるように、本発明に係る実施例4の電池は、100回のサイクル試験において、93%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比

較例 2 よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。このように意図的に水分を加えた実施例において検証したことにより、本発明により開示された化合物が、重要な電池特性であるサイクル寿命において優れた効果を発揮することが明確に実証されたこととなる。

#### 【0075】

##### (実施例 5)

実施例 5 にかかる電池は、同じく上記実施例 1 と同様にしてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。この場合には、非水電解液として、EC と DEC の等体積比混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分 ( $H_2O$ ) を 500 ppm 程添加し、当該化合物である 1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを、表 2 に示すように、各質量%ほど添加させたものである。他の作製方法も上記の実施例 1 と同様である。また、サイクル試験の方法も実施例 1 と同様に行った。

#### 【0076】

##### 【表 2】

電解液中の 添加剤濃度 (質量%)	100サイクル後の 電池の容量保持率 (%)
0.01	60.2
0.02	65.3
0.05	78.2
0.10	88.1
0.30	93.0
0.50	92.8
1.00	76.5
5.00	67.7

#### 【0077】

##### (評価)

実施例 5 は、当該化合物の添加濃度に対する電池の容量保持率の変化を検討したものであり、100サイクル後における容量保持率をもって評価した。図 6 から分かるように、電解液中に、僅か 0.01 質量%含ませた場合においても、容

量保持率の上昇は見られ、以下添加濃度を増加させると、容量保持率は上昇し、0.3質量%程度において最もよい容量保持率となった。以降、添加濃度を増加させると、容量保持率は低下し、5.0質量%においては、容量保持率70%以下と、実際の使用に耐えられないものとなった。

#### 【0078】

##### (実施例6)

実施例6にかかる電池は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極剤スラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 $100\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した正極板2と、これと同様の方法に加え、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した負極板3とを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ の濃度となるように溶解した溶液に、実施例5と同様に、1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを各質量%ほど添加した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 $10\text{Ah}$ であった。

【0079】 また、サイクル試験は、図7に示される充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1サイクルは放電深度50%の充電状態の電池を $10\text{C}$ （放電レート）相当の電流 $100\text{A}$ にて9秒間放電した後18秒間休止し、その後 $70\text{A}$ で6秒間充電後、続いて $18\text{A}$ で27秒間充電し、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の2回目（ $18\text{A}$ ）の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のずれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、 $0.2\text{C}$ の電流強さで充電停止電圧 $4.1\text{V}$ 、放電停止電圧 $2.5\text{V}$ とした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

#### 【0080】

(評価)

実施例 6 は、本発明の捲回型電極体における当該化合物の添加濃度に対する電池の容量保持率の変化を 20000 サイクル後における容量保持率をもって評価したところ、0.01~10.0 質量%の範囲において相対容量保持率が 80%以上となり、さらに、0.10~0.50 質量%の範囲において相対容量保持率が 85%以上となるという結果となった。ここで、実施例 5 と 6 の結果の比較より、捲回型電極体は、コインセル電極体に比べると大きな体積をもち、また、曲面体であることから、より大きな添加量が必要となると考えられる。

【0081】 ここで、実施例 1~6 及び比較例 1、2 に係る電池は、上記の方法により、電池ケース内に当該化合物を含ませて調整した種々の電池構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。

【0082】 なお、エンジン起動用電池、電気自動車等のモータ駆動用電池においては、発進時や加速時、登坂時等に大電流の放電が必要とされ、このときには電池温度の上昇が起こる。しかし、本発明の化合物を添加した非水電解液等を用いた場合には、電池温度が上昇した場合であっても、捕獲された HF が、再び遊離して非水電解液中に溶解込むことが起こりがたいために、サイクル特性良好な維持が図られる。

【0083】 以上、本発明について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に説明してきたが、本発明は電池構造を問うものでないこというまでもない。ここで、少容量のコイン電池では、電池自体が小さいために、その部品の作製、保管並びに電池組立を不活性ガス雰囲気で行う等、水分管理が容易である。しかし、本発明である捲回或いは積層型の内部電極体 1・7 を用いる容量の大きい電池の作製に当たっては、例えば、集電基板への電極活物質の塗工は比較的大規模な装置を用いる必要もあり、室内であっても外気と同様の雰囲気で行われ、特に水分管理を行う恒温恒湿室であっても完全に水分を除去した環境で作製されることは、製造コストの点から、現実的に考えがたい。

【0084】 従って、本発明は、製造工程での水分管理が容易でない電池容量



の大きな電池には好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の電極体 1・7 が用いられる電池容量が 2 Ah 以上のものに好適に採用される。電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、高出力、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

#### 【0085】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のリチウム二次電池によれば、負極集電体である銅箔の腐食を抑制し、また、電解液中においても溶出してしまった Cu を除去することで、負極活物質表面上の SEI に Cu が進入することを抑制、あるいは負極活物質表面上に銅 SEI 層が生成することを抑制して、電池反応の阻害を抑制させることができる。この結果、本発明におけるリチウム二次電池は、自己放電特性及びサイクル特性の向上が図られるという優れた効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 2】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 3】 実施例 1～3 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

【図 4】 サイクル試験後の負極板表面のカーボン材料の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 5】 実施例 4 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

【図 6】 実施例 5 の、Cu インヒビター添加濃度に対するサイクル特性の変化を示すグラフである。

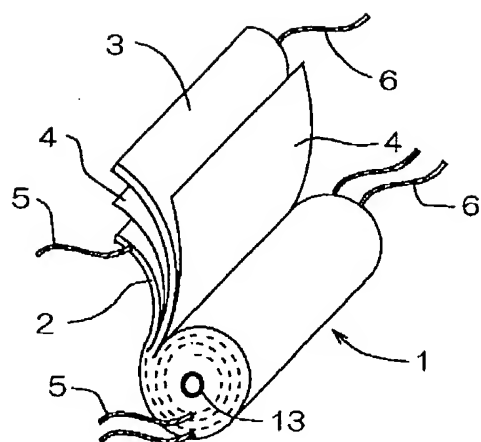
【図 7】 捲回型電極体のサイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

#### 【符号の説明】

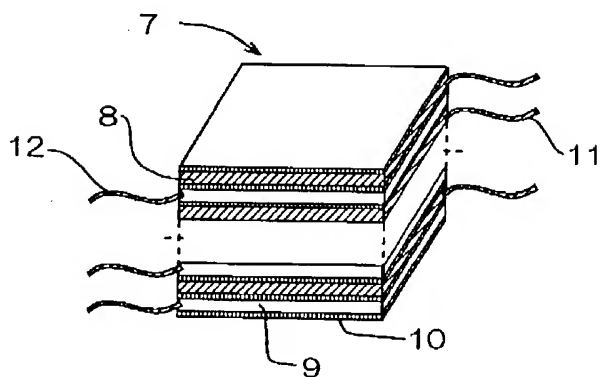
1 … 捲回型電極体、2 … 正極板、3 … 負極板、4 … セパレータ、5 … 電極リード、6 … 電極リード、7 … 積層型電極体、8 … 正極板、9 … 負極板、10 … セパレータ、11 … 電極リード、12 … 電極リード、13 … 巻芯。

【書類名】 図面

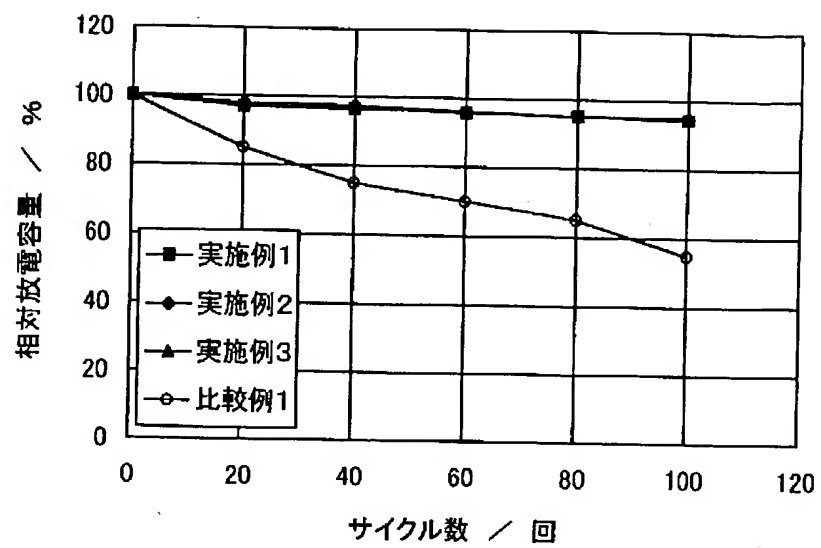
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【图 4】

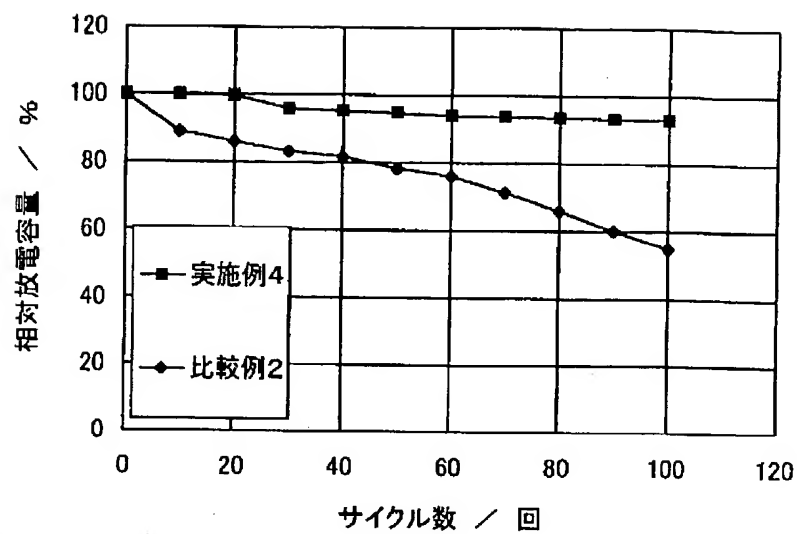


(a)

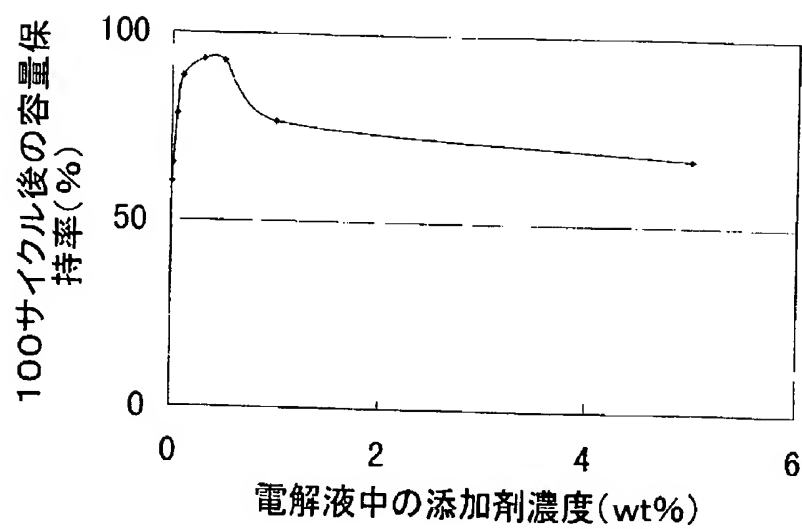


(b)

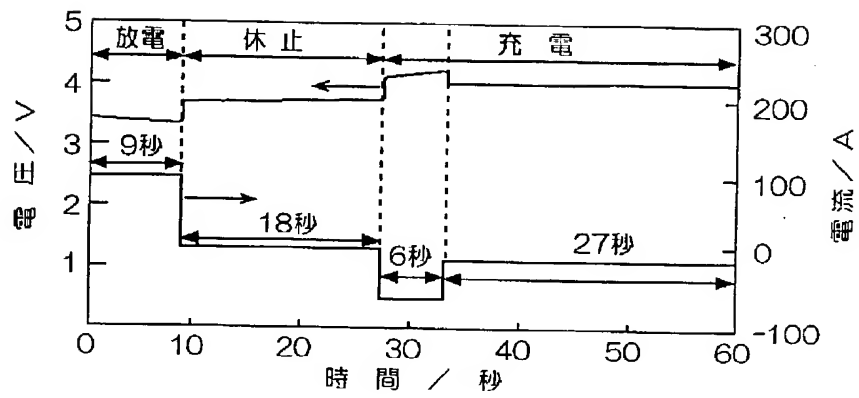
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極集電体である銅箔の腐食、及び溶出したCuを負極表面上のSEIに進入することを抑制することで、負極活物質表面上に銅SEI層が生成することを抑制することにより、電池反応の阻害を抑制し、自己放電特性とサイクル特性を改善したリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板2と負極板3をセパレータ4を介して、捲回若しくは積層してなる電極体1を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。正極板2、負極板3、セパレータ4、非水電解液の少なくともいずれかに、有機系、及び／又は、無機系Cu腐食抑制剤、あるいは有機系、及び／又は、無機系Cuトラップ剤であるインヒビターを添加した。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 0 6 4

19900824

新規登録

5 9 8 1 7 1 0 4 7

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

日本碍子株式会社